

PAT-NO: JP02000331940A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000331940 A

TITLE: SAPPHIRE SUBSTRATE, GROWING METHOD  
FOR NITRIDE III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR LAYER, AND  
MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: November 30, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ANZAI, SHINICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

APPL-NO: JP11139906

APPL-DATE: May 20, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/205, C23C016/34 , C30B029/20 ,  
H01L021/203 , H01L033/00  
, H01S005/343

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the surface of a growth layer near an edge from being higher than that of a growth layer at the central part.

SOLUTION: An edge 1a of a crystal growth surface of a sapphire substrate 1 is beveled. The beveling process means rounding or tapering. A GaN(gallium nitride) semiconductor laser is manufactured by growing an GaN semiconductor layer which forms a laser structure on the sapphire

DERWENT-ACC-NO: 1998-527232

DERWENT-WEEK: 199935

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nitride semiconductor etching method  
- involves growing nitride semiconductor crystals on  
substrate after forming Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, which is then etched by  
etching liquid

PATENT-ASSIGNEE: SHARP KK[SHAF]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0035920 (February 20, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 10233385 A		September 2, 1998	N/A
006	H01L 021/306		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 10233385A	N/A	
1997JP-0035920	February 20, 1997	

INT-CL (IPC): H01L021/306, H01L033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10233385A

BASIC-ABSTRACT:

The method involves growing nitride semiconductor crystals on a substrate after forming an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. The nitride semiconductor crystal film is then etched using etching liquid.

ADVANTAGE - Crystal defects are generated artificially to nitride semiconductor artificially and the shape of the end face is controlled sufficiently.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: NITRIDE SEMICONDUCTOR ETCH METHOD GROW NITRIDE  
SEMICONDUCTOR

CRYSTAL SUBSTRATE AFTER FORMING AL FILM ETCH  
ETCH LIQUID

DERWENT-CLASS: L03 U11 U12

CPI-CODES: L04-C07C;

EPI-CODES: U11-C07; U12-A01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1544U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-158403

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-412265

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233385

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 L 21/306  
33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 21/306  
33/00

E  
C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-35920

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月20日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 湯浅 貴之

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 上田 吉裕

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 猪口 和彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

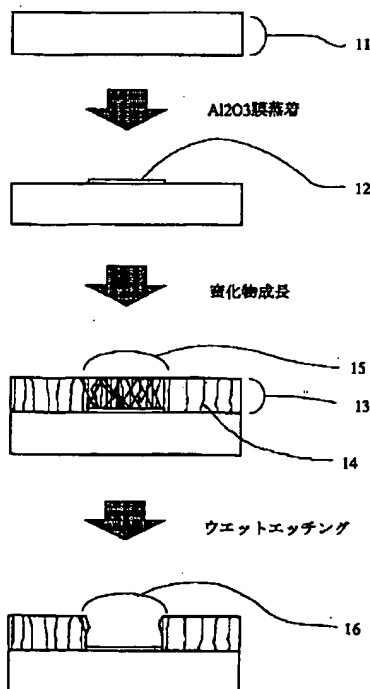
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体のエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 窒化物系化合物半導体をエッチングすることによって、形成される端面の形状や垂直性が十分制御でき、かつ再現性の良いエッチング方法は確立していなかった。そこで、本発明は再現性良くかつ制御性の良い水溶液中のエッチングの方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明では、窒化物半導体のエッチング方法として、窒化物半導体結晶に結晶欠陥を発生させ、その後、エッチング液を用いて該半導体結晶をエッチングする方法を用いることによって上記課題を解決した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物半導体結晶に結晶欠陥を発生させ、その後、エッチング液を用いて該窒化物半導体結晶をエッチングすることを特徴とする窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項2】 窒化物半導体の結晶成長を行う基板の全体あるいはその一部に、その上に結晶成長を行うことで成長膜の結晶欠陥密度が増加するような材料を付着させ、結晶成長を行った後、エッチング液を用いて前記成長膜をエッチングすることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項3】 窒化物半導体表面の一部あるいは、全部の部分に、イオン注入を行うことにより、窒化物半導体結晶の所定の部分の結晶欠陥密度を増加させ、その後、エッチング液を用いて前記窒化物半導体結晶をエッチングすることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項4】 窒化物半導体表面の一部あるいは、全部に、イオン注入を行うことにより、窒化物半導体結晶の所定の部分の結晶欠陥密度を増加させ、その後、前記窒化物半導体結晶上に新たに窒化物半導体を再成長し、エッチング液を用いて前記窒化物半導体結晶をエッチングすることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の窒化物半導体のエッチング方法。

【請求項5】 前記エッチング液として、水酸化カリウム水溶液(KOH)を使用することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の窒化物半導体のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は窒化物半導体のエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化物半導体は2 eV以上の広いバンドギャップを有し、橙色から紫外領域まで幅の広い短波長発光素子材料として用いられていると共に、100℃を超える高温で安定した動作を行う高温動作の半導体として着目されている。窒化物半導体は単膜では使用することは稀で、例えばレーザなどを作製する場合、種類の異なる窒化物半導体膜を複数枚積層して成長し、エッチングや電極を形成するという処理を施す必要がある。エッチングを行う方法としては、紫外線を照射しながら、水酸化カリウム水溶液でエッチングする方法(例えば、第56回応用物理学術講演会予稿集27p-ZE-16等)や、反応性ガスを使用してエッチングする方法(例えば、応用物理学学会結晶工学分科会第103回研究会テキストp9~14等)等が一般的な方法として行われてきた。このうち、反応性ガスを使用する方法は、微妙な条件の差によりエッチングした端面が崩れたり、垂直にエッチングされないという現象が生じるものの、再現性

良くエッチングが可能なため、端面の形状に影響されないようなデバイス(たとえば、発光ダイオード等)には使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、端面の形状や垂直性が十分制御でき、かつ再現性の良いエッチング方法は確立していなかった。水溶液中でエッチングを行った場合、窒化物半導体の状態でエッチング速度が変わったり、時には全くエッチングされなかったりという現象が生じる。さらに、同じ成分の窒化物半導体においても、エッチング後の表面の形状が大きく異なる場合があることが知られている。以上の様に、再現性良くかつ制御性良く窒化物半導体をエッチングすることは困難なことであった。本発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、再現性良くかつ制御性の良い水溶液中のエッチングの方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するために手段】上述したように、水溶液中でエッチングを行った場合に生じるエッチングの不確定さの原因を探索していった結果、ウェットエッチングの速度やエッチング後の表面の状態は、結晶内の欠陥密度に大きく依存していることがわかってきた。

【0005】また、特に、窒化物半導体のC軸に平行な線欠陥以外の欠陥密度に大きく依存していることがわかった。すなわち、窒化物半導体のエピタキシャル成長膜は、基板との界面を除いて、C軸に平行な線欠陥密度は、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度と大変多いことが知られており、人為的に欠陥密度を制御することは困難である。しかしながら、それ以外の欠陥密度は我々の調査では極めて少なく( $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 以下)、十分に人為的に制御できる範囲であることがわかった。従って、C軸に平行な線欠陥以外の欠陥をエピタキシャル成長膜中に人為的に発生させ、エッチング液を用いて、ウェットエッチングを行うことにより、所定のエッチングが可能となる。

【0006】本発明に係る窒化物半導体のエッチング方法は、人為的に窒化物半導体に結晶欠陥を増加させる工程と、ウェットエッチングによりエッチングを行う工程と、を含むことを特徴としている。そのことにより、上記の目的が達成される。

【0007】また、本発明では、人為的に結晶欠陥を増加させる手段として、エッチングを行う窒化物半導体成長前の、基板あるいは下層の窒化物半導体の、全体あるいはその一部分に、その上に成長した窒化物半導体の結晶欠陥が増加するような処理を施すことを特徴としている。具体的には、基板あるいは下層の窒化物半導体上に、異種の物質を蒸着させる方法や、異種の物質を塗布する方法、あるいは表面を荒らす方法など、が挙げられる。そのことにより、上記の目的が達成される。

【0008】また、本発明では、人為的に結晶欠陥を増加させる手段として、成長を行った窒化物半導体の、全体あるいはその一部分に、直接結晶欠陥が増加するような処理を施すことを特徴としている。具体的にはイオン注入法等が挙げられる。そのことにより、上記の目的が達成される。

【0009】以下本発明の作用について説明する。

【0010】窒化物半導体のエピタキシャル成長膜に、C軸に平行な線欠陥以外の欠陥密度を、人為的に増加させることにより、欠陥の増加させた部分だけが、再現性良くウエットエッチングができる効果を利用するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は窒化物半導体のエピタキシャル成長膜に、人為的に結晶欠陥を発生させることにより、ウエットエッチングが行える特性を利用したものである。

【0012】(実施例1)有機金属気相成長法(MOCVD法)により成長した、窒化物半導体膜であるGa<sub>2</sub>N膜をエッチングした例を図面第1を参照しながら、以下に示す。

【0013】Ga<sub>2</sub>N膜は、常圧(760 Torr)のMOCVD法により作製した。Ga<sub>2</sub>N膜の成長温度は1000℃、原料としては、トリメチルガリウム(TM<sub>2</sub>G)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を用い、NH<sub>3</sub>:TMG=5000:1の条件で1時間成長を行った。基板としてサファイアC面基板(11)を用いた。成長に使用するサファイア基板には、あらかじめストライプ状で厚さが1000Å程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(12)を電子ビーム蒸着及びリフトオフにより形成しておいた。サファイア上に蒸着したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は基板のサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に比べ結晶の品質が劣るために、蒸着膜上に成長したGa<sub>2</sub>N膜(13)はC軸に平行な(00・1)方向線欠陥(14)以外の線欠陥や面欠陥が発生する(15の領域)。本条件でのGa<sub>2</sub>Nの成長速度は、2μm/hであった。サファイア基板上に直接成長した部分のGa<sub>2</sub>N膜にはC軸方向に延びた線欠陥のみが存在し、その密度は約5.0×10<sup>9</sup>cm<sup>-2</sup>であった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着膜上のGa<sub>2</sub>N膜はC軸方向の欠陥に加えて、(10・0)方向や(11・0)方向に延びた線欠陥や面欠陥が多数見受けられた。本成長膜を80℃、10mol/LのKOH水溶液で約3時間エッチングを行った結果、サファイア基板上に直接成長した部分は、全くエッチングされなかったが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着膜上に成長した部分はほとんどがエッチングされた。本実施例ではサファイア基板にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着した例を示したが、蒸着する膜は特にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜に限る必要はない。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の場合、基板であるサファイアとは同じ成分であるため、成長膜への不純物拡散の影響は考慮する必要がないという利点がある。他の物質として、AlN、

SiO<sub>2</sub>等を使用して見たが、同様の傾向を示した。

【0014】(実施例2)サファイア基板上にエピタキシャル成長したGa<sub>2</sub>N膜にイオン注入法でGa<sup>+</sup>イオンを注入して、その後ウエットエッチングを行った例を第2図を参照しながら以下に示す。実施例1と同様の方法でサファイア基板(21)上に直接成長したGa<sub>2</sub>N膜(22)に、幅50μm、厚み1μmのストライプ状のSiO<sub>2</sub>膜のマスク(23)を電子ビーム蒸着法及び、リフトオフ法により形成し、その後、イオン注入法でGa<sup>+</sup>イオンの注入を行った(25の領域)。イオン注入条件は加速電圧100kV、注入量が1×10<sup>15</sup>個/cm<sup>2</sup>であった。本試料のSiO<sub>2</sub>膜のマスクを除去した後、80℃、10mol/LのKOH水溶液で約3時間エッチングを行った結果、マスクの無かった部分は、約300nmの深さまでエッチングされたが(27の領域)、マスクのついている部分は全くエッチングされなかった。Ga<sup>+</sup>イオンが打ち込まれた部分のGa<sub>2</sub>N膜は、黄色く変色しており、これはGa<sup>+</sup>イオンの打ち込みによる欠陥(26)の増加に起因していることがわかった。注入するイオンはGaに限る必要はなく、N、Al、In、Mg、Be、Ca等、窒化物半導体に直接悪影響を及ぼすイオン以外は何でもよい。

【0015】(実施例3)再成長を行ったGa<sub>2</sub>N膜をエッチングした例を以下に示す。

【0016】実施例1と同様の条件でサファイア基板(31)上にGa<sub>2</sub>N膜(32)を成長し、実施例2と同様の条件でイオン注入を行った(36の領域)Ga<sub>2</sub>N膜において、SiO<sub>2</sub>マスク(33)を除去した後、弱酸、あるいは有機溶剤で十分洗浄を行った後、再度、本Ga<sub>2</sub>N膜上に実施例1と同様の条件でGa<sub>2</sub>N膜を1時間再成長を行った(37)。再成長を行ったGa<sub>2</sub>N膜を、80℃、10mol/LのKOH水溶液で約3時間エッチングを行った結果、SiO<sub>2</sub>のマスクのあった部分の再成長膜はエッチングされなかったが、SiO<sub>2</sub>マスクの無かった部分の再成長したGa<sub>2</sub>N膜はエッチングされた(38の領域)。これは、イオン注入を行ったことにより生じたGa<sub>2</sub>N膜中の欠陥(36)が、再成長した膜の中に貫通してくるために、エッチングが容易となった効果によるものである。

【0017】(実施例4)InGa<sub>2</sub>N、AlGa<sub>2</sub>Nについての効果を調べるための実験を行った結果について第4及び第5図を参照しながら以下に示す。InGa<sub>2</sub>N膜は、基板としてはC面のサファイア基板を使用し、その上にTMG、及びアンモニアを用いて約2μmのGa<sub>2</sub>N膜を成長した後、その上にInGa<sub>2</sub>N膜の成長を行った。原料として、トリメチルインジウム(TMI)、トリメチルガリウム(TM<sub>2</sub>G)、アンモニアを使用して、750℃で成長した。InGa<sub>2</sub>Nの成長速度は約0.5μm/hで、成長時間は1時間である。Inの組成比はTMIの投入量を変化させて、制御を行った。また、A

InGa<sub>N</sub>膜は、基板としてはC面のサファイア基板を使用し、その上にTMG、及びアンモニアを用いて約2μmのGa<sub>N</sub>膜を成長した後、その上にAlGa<sub>N</sub>膜の成長を行った。原料として、トリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)、トリメチルアルミニウム(TMA)、アンモニアを使用して、1000℃で成長した。InGa<sub>N</sub>の成長速度は約2μm/hで、成長時間は30分である。Alの組成比はTMAの投入量を変化させて、制御を行った。人為的に結晶欠陥を増加させる方法としては、InGa<sub>N</sub>または、AlGa<sub>N</sub>を成長するGa<sub>N</sub>成長膜(43)に、実施例1と同様の方法で、サファイア基板(41、51)にストライプ状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(42)を形成して、Ga<sub>N</sub>膜に欠陥を発生させ、上層のInGa<sub>N</sub>膜またはAlGa<sub>N</sub>膜(44)に欠陥(45)を貫通させる方法や、実施例2同様に、イオン注入法により、InGa<sub>N</sub>膜または、AlGa<sub>N</sub>膜(53)に直接欠陥を発生させる方法(57)、あるいは実施例3同様に、InGa<sub>N</sub>膜または、AlGa<sub>N</sub>膜にイオン注入を行って、欠陥を発生させた後、更にその上にInGa<sub>N</sub>または、AlGa<sub>N</sub>を再成長させる方法で試料を作製し、ウェットエッチングを施行したが、いずれも欠陥を発生させた部分(46、57の領域)のみエッチングされたが(47、58)、他の部分は全くエッチングされなかった。

【0018】(実施例5)エッチング液としては、KOH水溶液以外に、NaOH、などのアルカリ水溶液等をエッチング液としてとして使用した場合に於ても、エッチングの速度は違うものの、人為的に欠陥を発生させた部分はエッチングされる。しかしながら、欠陥の有無に対して最も顕著に反応するのは、KOHを使用した場合であり、C軸に平行な線欠陥以外の転移密度が、 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 程度の欠陥密度で容易にエッチングの制御が可能であった。また、エッチング液に浸すだけでも十分な効果を示したが、紫外線の照射により、エッチング速度を上げることができた。また、水溶液の温度にも敏感

で、温度を高くするとエッチング速度が上がる傾向にあった。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明に係る窒化物半導体のエッチング方法は、人為的に窒化物半導体に結晶欠陥を発生させ、その後、ウェットエッチング法によりエッチングを行うことにより、人為的に結晶欠陥を発生させた部分でのみエッチングが可能となるという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の実施形態1によるエッチングの手法を示す図であり、人為的に欠陥を生じさせながら成長し、その後エッチングを行う一例を示した図である。

【図2】本発明の実施形態2によるエッチングの手法を示す図であり、成長膜中にイオン注入法により、欠陥を生じさせてからエッチングを行う一例を示した図である。

【図3】本発明の実施形態3によるエッチング手法を示す図であり、再成長膜のエッチングを行った一例を示した図である。

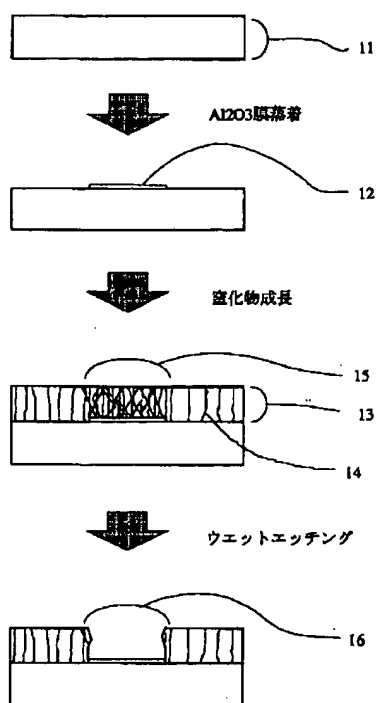
20 【図4】本発明の実施形態4によるエッチング手法を示す図であり、人為的に欠陥を生じさせながら成長したInGa<sub>N</sub>膜及びAlGa<sub>N</sub>のエッチングを行った一例を示した図である。

【図5】本発明の実施形態4によるエッチング手法を示す図であり、イオン注入法によりInGa<sub>N</sub>膜及びAlGa<sub>N</sub>膜のエッチングを行った一例を示した図である。

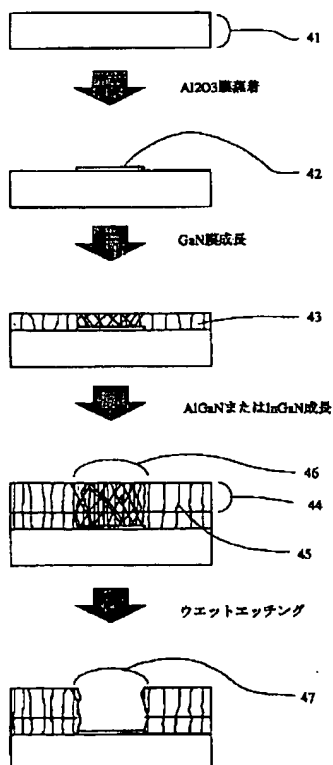
#### 【符号の説明】

- 11 基板
- 12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜
- 13 Ga<sub>N</sub>成長膜
- 14 C軸方向に延びた結晶欠陥
- 15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の影響で欠陥の多く発生した部分
- 16 ウェットエッチングにより除去された部分

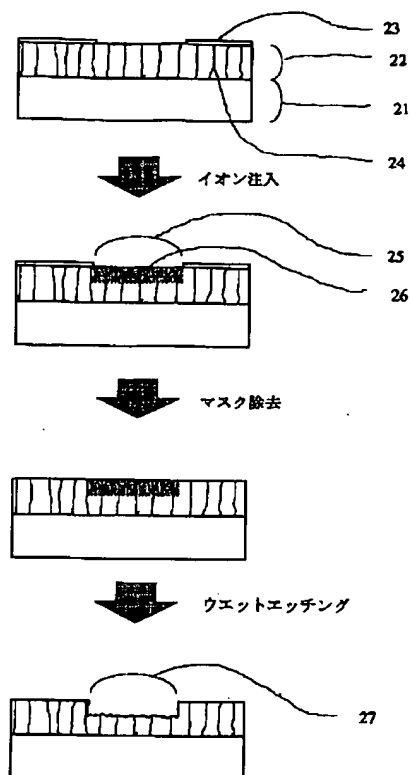
【図1】



【図4】

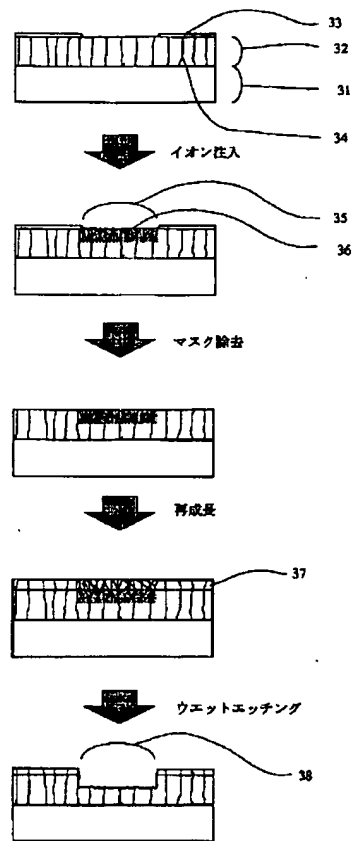


【図2】





【図3】



【図5】

